



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 16 680 A 1

51 Int. Cl.⁸:
C 08 L 63/00
C 08 L 61/06
C 08 G 59/62

21 Aktenzeichen: P 42 16 680.2
22 Anmeldetag: 20. 5. 92
43 Offenlegungstag: 26. 11. 92

DE 42 16 680 A 1

13 Unionspriorität: 24 23 31
21.05.91 JP P 3-145502

11 Anmelder:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

14 Vertreter:
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., 4800 Bielefeld; Urner, P.,
Dipl.-Phys. Ing.(grad.), Pat.-Anwälte, 8000 München

17 Erfinder:
Shiobara, Toshio; Aoki, Takayuki, Annaka, Gunma,
JP; Tomiyoshi, Kazutoshi, Takasaki, Gunma, JP;
Shimizu, Hisashi, Annaka, Gunma, JP; Tsuchiya,
Takashi, Takasaki, Gunma, JP

54 Epoxidharzmasse und damit eingekapseltes Halbleiter-Bauteil

57 Epoxidharzmassen, enthaltend (A) ein Naphthalinringe enthaltendes Epoxidharz, (B) ein Biphenyl enthaltendes Epoxidharz, (C) ein bestimmtes Phenolharz und (D) einen anorganischen Füllstoff zeigen ein gutes Fließverhalten und lassen sich zu Produkten mit niedrigem Elastizitätsmodul, insbesondere bei Temperaturen oberhalb T_g, einem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und einen von niedrigen Spannungen unabhängigen hohen T_g-Wert und einer minimalen Wasserabsorption aushärten. Mit diese Epoxidharzmasse eingekapselte Halbleiterbauteile zeigen eine hohe Zuverlässigkeit selbst dann, wenn sie nach der Oberflächenmontage thermischen Schocks ausgesetzt werden.

DE 42 16 680 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Epoxidharzmassen mit verbessertem Fluß oder verbessertem Fließverhalten, die zu Produkten ausgehärtet werden können, die einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Glasumwandlungstemperatur und eine niedrige Feuchtigkeitsabsorption aufweisen, sowie mit solchen gehärteten Epoxidharzmassen eingekapselte oder eingebettete Halbleiterbauteile.

Die derzeitige Hauptentwicklung der modernen Halbleiterindustrie umfaßt in Harz eingekapselte Dioden, Transistoren, integrierte Schaltkreise (IC), stark integrierte Schaltkreise (LSI) und superstark integrierte Schaltkreise (super LSI). Von den verschiedenen Harzen zum Einkapseln von Halbleiterbauteilen werden in größtem Umfang Epoxidharzmassen eingesetzt, die härtbare Epoxidharze enthalten, welche mit Härtern und verschiedenen Additiven vermischt sind, da diese Massen im allgemeinen gegenüber den sonstigen hitzhärtbaren Harzen bessere Formbarkeit, Haftung, elektrische Eigenschaften, mechanische Eigenschaften und Feuchtigkeits Eigenschaften aufweisen. Die derzeitige Entwicklung dieser Halbleiterbauteile ist auf einen zunehmend höheren Grad der Integration bei gleichzeitig vergrößerter Chip-Größe gerichtet. Andererseits sollen die Packungen oder Gehäuse in ihren äußeren Abmessungen kleiner und dünner sein, um den Anforderungen an Kompaktheit und geringes Gewicht bei elektronischen Bauteilen zu entsprechen. Bei der Befestigung von Halbleiter-Bauteilen auf Leiterplatten wird aus Gründen der erhöhten Bauteildichte auf den Leiterplatten und einer verminderten Leiterplattendicke die Oberflächenmontage der Halbleiterbauteile in stärkerem Umfang angewandt.

Eine übliche Methode der Oberflächenmontage von Halbleiterbauteilen besteht darin, vollständige Halbleiterbauteile in ein Lotbad einzutauchen oder sie durch eine heiße Zone aus geschmolzenem Lot hindurchzuführen. Die bei diesen Verfahren auftretenden Hitzeschocks führen zur Bildung von Rissen der eingekapselnden Harzschichten oder zur Ablösung dieser Harzschichten an der Grenzfläche zwischen den Leiterbahnen oder den Chips und dem eingekapselnden Harz. Solche Risse und Ablösungsstellen sind umso schwerwiegender dann, wenn die für das Einkapseln des Halbleiterbauteils verwendeten Harzschichten Feuchtigkeit aufgenommen haben, bevor sie den bei der Oberflächenmontage auftretenden Hitzeschocks ausgesetzt werden. Da die eingekapselnden Harzschichten bei ihrer Herstellung unvermeidbar Feuchtigkeit aufnehmen, zeigen mit Epoxidharzen eingekapselte Halbleiterbauteile nach der Montage in gewissen Fällen eine geringere Zuverlässigkeit und damit einen höheren Ausschuß.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, die oben angesprochenen Probleme des Standes der Technik zu lösen und eine neue und verbesserte Epoxidharzmasse anzugeben, die ein verbessertes Fließverhalten zeigt und zu Produkten ausgehärtet werden kann, die einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Glasübergangstemperatur (Tg), niedrige Spannungen und eine geringe Feuchtigkeitsabsorption aufweisen.

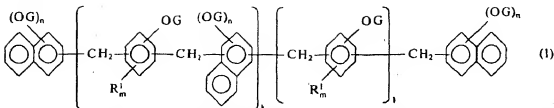
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung eines Halbleiterbauteils, welches mit einem gehärteten Produkt dieser Epoxidharzmasse eingekapselt ist und welches auch nach dem während der Oberflächenmontage auftretenden thermischen Schocks seine Zuverlässigkeit beibehält.

Es hat sich nunmehr gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch Vermischen (A) eines Naphthalinringe enthaltenden Epoxidharzes, (B) eines Biphenyl enthaltenden Epoxidharzes, (C) eines bestimmten Phenolharzes und (D) eines anorganischen Füllstoffes, wodurch man eine Epoxidharzmasse erhält, die ein verbessertes Fließverhalten zeigt und zu Produkten ausgehärtet werden kann, die einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Glasübergangstemperatur (Tg) und geringe Spannungen aufweist, gekennzeichnet durch eine Verminderung des Elastizitätsmoduls in einem Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur (Tg). Im Gegensatz zu herkömmlichen Epoxidharzmassen des Standes der Technik, die mit Hilfe einer Verfahrungsweise hergestellt worden sind, die darauf abstellt, einen niedrigen Elastizitätsmodul zu erzeugen, was jedoch durch Nachteile, wie einer Verminderung des Tg-Wertes und einem Festigkeitsverlust einhergeht, ergibt die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse gehärtete Produkte mit verbesserten Eigenschaften, die mit herkömmlichen Epoxidharzmassen nicht erhalten werden können, das heißt, gehärtete Produkte, die frei sind von einer Verminderung des Tg-Wertes unabhängig von einem niedrigen Elastizitätsmodul und die nur wenig zur Feuchtigkeitsabsorption neigen. Die Epoxidharzmasse kann ohne weiteres verformt und zum Einbetten von Halbleiterbauteilen verwendet werden. Darüber hinaus zeigen die mit den gehärteten Produkten der erfindungsgemäßen Epoxidharzmasse eingekapselten Halbleiterbauteile eine hohe Zuverlässigkeit auch nach thermischen Schocks während der Oberflächenmontage. Daher können die erfindungsgemäßen Epoxidharzmassen für das Einkapseln von Halbleiterbauteilen beliebiger Art eingesetzt werden, einschließlich der Typen SOP, SOJ, TSOP und TQFP, da dieses Harz deutlich verbesserte Eigenschaften als Einkapselungsmittel für durch Oberflächenmontage einzusetzende Halbleiterbauteile zeigt.

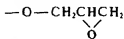
Gegenstand der Erfindung ist daher eine Epoxidharzmasse enthaltend

- A) ein Naphthalinringe enthaltendes Epoxidharz der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formel (1),
- B) ein Biphenyl enthaltendes Epoxidharz der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formel (2),
- C) ein Phenolharz der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formel (3) und
- D) einen anorganischen Füllstoff.

Formel (1):

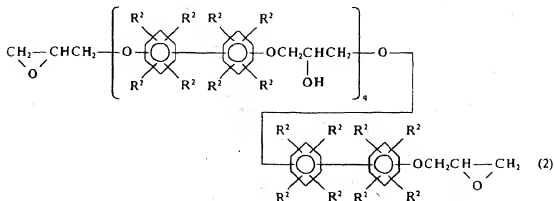


In der obigen Formel (1) bedeuten R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, OG eine Gruppe der Formel



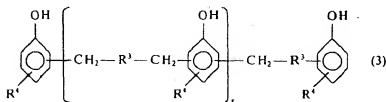
k eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5, l eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2 und n 1 oder 2. Wenn n den Wert 2 besitzt, können die beiden Gruppen OG an einen oder beide Ringe des Naphthalinringes gebunden sein.

Formel (2):



In der obigen Formel (2) bedeuten R^2 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und q eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5.

Formel (3):



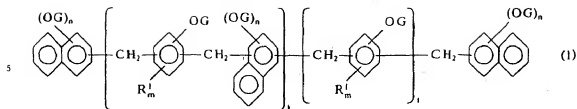
In der obigen Formel (3) ist R^3 aus Gruppen der folgenden Formel



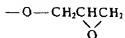
und substituierten Gruppen dieser Art, in denen einige oder sämtliche Wasserstoffatome durch Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ersetzt sind, ausgewählt, während R^4 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und r eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5 bedeuten.

Wie oben bereits erwähnt, umfaßt die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse das Naphthalinringe enthaltende Epoxidharz (A), das Biphenylgruppen enthaltende Epoxidharz (B), das Phenolharz (C) und den anorganischen Füllstoff (D).

Der Bestandteil (A) ist ein Epoxidharz der folgenden allgemeinen Formel (1), welches substituierte Naphthalinringe enthält:

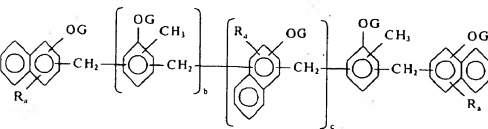
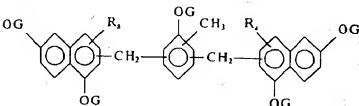
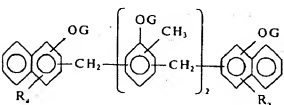
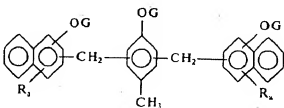
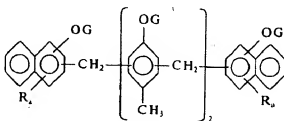
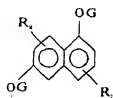
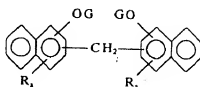
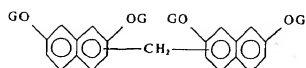
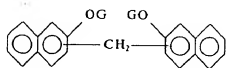


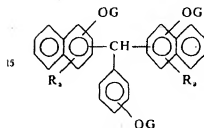
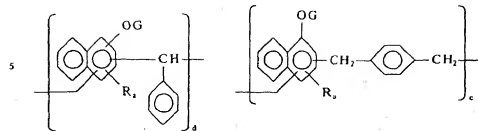
10 In der obigen Formel (1) bedeuten R^1 ein Wasserstoffatom und eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, OG Gruppen der Formel



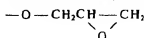
15 k eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5, ℓ eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2 und n 1 oder 2. Wenn n den Wert 2 besitzt, können die beiden Gruppen OG an einem Ring oder an beiden Ringen des Naphthalinringes stehen.

Nicht beschränkende Beispiele für Naphthalinringe enthaltende Epoxidharze sind im folgenden angegeben:



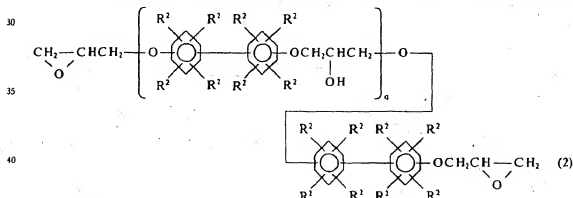


20 In den obigen Formeln steht R für ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit bis 5 Kohlenstoffatomen, OG für Gruppen der Formel



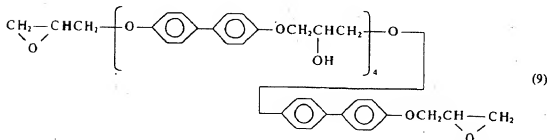
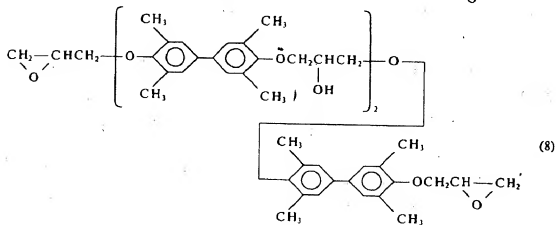
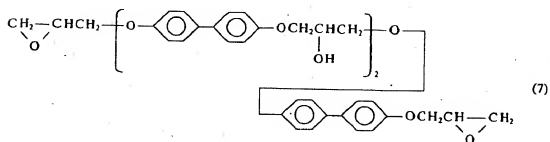
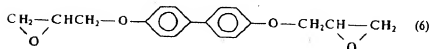
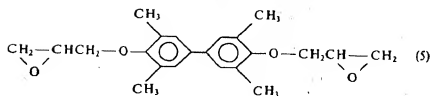
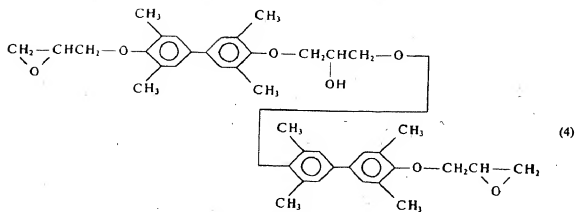
und a für 1 oder 2, während b, c, d und e jeweils ganze Zahlen mit einem Wert von mindestens 2 darstellen.

Der Bestandteil (B) ist ein Biphenylgruppen enthaltendes Epoxidharz der folgenden allgemeinen Formel (2):



45 In der obigen Formel (2) stehen R¹ für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und q für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5. Wenn man das Biphenylgruppen enthaltende Epoxidharz mit dem Naphthalinringe enthaltenden Epoxidharz kombiniert, ergibt sich eine signifikante Verbesserung der Haftung des gehärteten Produkts.

Die Erfindung nicht einschränkende Beispiele von Epoxidharzen mit Biphenylgruppen sind im folgenden angegeben:



Von diesen Biphenylgruppen enthaltenden Epoxidharzen ist das Harz der Formel (4) besonders bevorzugt, da es eine Epoxidharzmasse mit niedriger Viskosität und einem Gesamtchlorgehalt von bis zu 500 ppm ergibt.

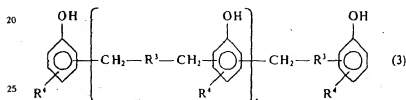
Die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse enthält als Epoxidharzgrundlage sowohl das Naphthalinringe enthaltende Epoxidharz (A), als auch das Biphenylgruppen enthaltende Epoxidharz (B). Wenngleich der Anteil dieser Epoxidharz-Bestandteile nicht kritisch ist, ist es bevorzugt, die Bestandteile (A) und (B) in einem Ge-

wichtsverhältnis von (A) zu (B) von 1/1 bis 9/1 und insbesondere von 5/1 bis 8/1 zu vermischen. Ein (A)/(B)-Verhältnis von weniger als 1 würde zu einer etwas erhöhten Feuchtigkeitsabsorption, einem etwas niedrigeren Tg-Wert und einer verringerten Hitzebeständigkeit führen. Bei einem (A)/(B)-Verhältnis von mehr als 9 würde die Haftung geringer und die Schmelzviskosität zu hoch sein, um die Epoxidharzbestandteile während der Herstellung vollständig zu dispergieren, was zu Problemen bei der Formbarkeit und der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Produkte führt.

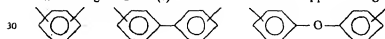
Essentielle Epoxidharze, die in den erfindungsgemäßen Epoxidharzmassen verwendet werden, sind daher das Naphthalinringe enthaltende Epoxidharz und das Biphenylgruppen enthaltende Epoxidharz der oben angegebenen Definition, wengleich man zusätzlich irgendwelche üblichen Epoxidharze verwenden kann. Typische zu verwendende Epoxidharze sind Epoxidharze mit mindestens zwei Epoxygruppen im Molekül, beispielsweise Epoxidharze des Bisphenol-A-Typs, Epoxidharze des Phenol-Novolak-Typs, Epoxidharze des Allylphenol-Novolak-Typs, Epoxidharze des Triphenolalkan-Typs und Polymere davon, Epoxidharze des Dicyclopentadien-Typs, Epoxidharze des Phenolalkyl-Typs, Epoxidharze des Glycidylester-Typs, cycloaliphatische Epoxidharze, heterocyclische Epoxidharze und halogenierte Epoxidharze.

Vorzugsweise beträgt der Gesamtgehalt an Naphthalinringen in den Epoxidharzen 50 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%.

Bestandteil (C) ist ein Phenolharz, welches den Härter für die Epoxidharze (A) und (B) darstellt. Das Phenolharz (C) entspricht der folgenden allgemeinen Formel (3):

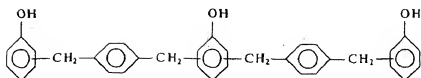


In der obigen Formel (3) stehen R^3 für eine aus Gruppen der folgenden Formeln

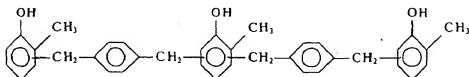


und substituierten Gruppen dieser Art, in denen einige oder sämtliche Wasserstoffatome durch eine $\text{C}_1 - \text{C}_5$ -Alkylgruppe ersetzt sind, R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylgruppe und r für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5.

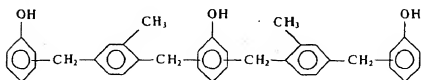
Die Erfindung nicht einschränkende Beispiele von Phenolharzen der Formel (3) sind im folgenden angegeben:



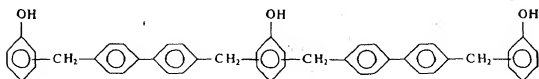
5



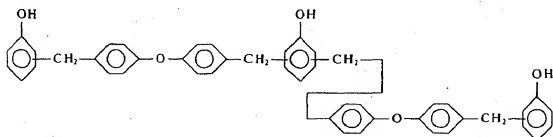
10



15



20



25

30

35

Das Phenolharz der Formel (3) ist zur Verbesserung der Reißbeständigkeit beim Eintauchen des eingekapselten Materials nach der Feuchtigkeitsaufnahme in das Lot und zur Verringerung der Feuchtigkeitsabsorption wirksam, kann jedoch in gewissen Fällen zu einer Erniedrigung des Tg-Wertes führen, wenn es als einziger Härter verwendet wird. Daher ist es statt der alleinigen Verwendung des Phenolharzes der Formel (3) erwünschter, das Phenolharz der Formel (3) in Kombination mit anderen Phenolharzen zu verwenden, beispielsweise Phenolharzen des Novolak-Typs, Phenolharzen des Resol-Typs, Phenolharzen des Triphenolalkan-Typs und Polymere davon sowie Naphthalinringe enthaltende Phenolharze als auch andere Härter, wie Aminhärter und Säureanhydrid-Härter. Insbesondere sind Mischungen aus dem Phenolharz der Formel (3) mit einem Naphthalinringe enthaltenden Phenolharz am besten dazu geeignet, ohne Absenkung des Tg-Wertes die Feuchtigkeitsabsorption auf ein Minimum zu bringen. Beispiele für geeignete Naphthalinringe enthaltende Phenolharze sind im folgenden angegeben:

40

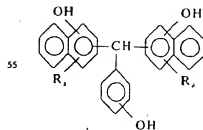
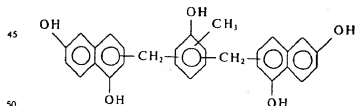
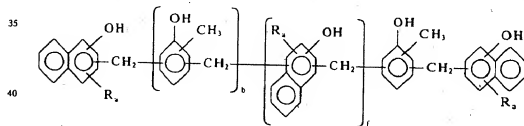
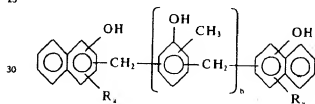
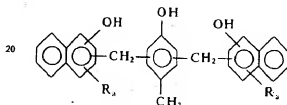
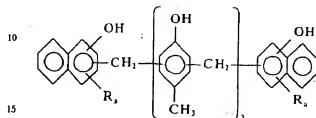
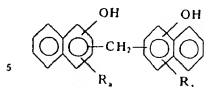
45

50

55

60

65



In den obigen Formeln besitzen R_1 , a , b und c die oben angegebenen Bedeutungen, während f für eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 steht.

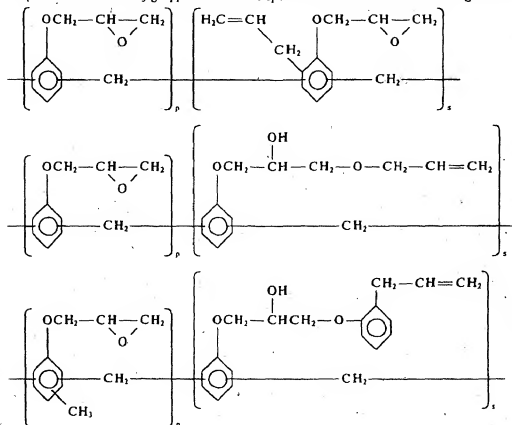
Vorzugsweise ist das Phenolharz der Formel (3) in einer Menge von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugter von etwa 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die gesamten als Bestandteil (C) verwendeten Phenolharze, enthalten.

Bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet man zusätzlich zu dem Naphthalinringe enthaltenden Epoxidharz (A), dem Biphenylgruppen enthaltenden Epoxidharz (B) und dem Phenolharz (C) zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften ein Silicon-modifiziertes Copolymer (E).

Bevorzugte Silicon-modifizierte Copolymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Reaktions-

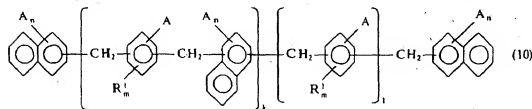
produkte, die man durch Umsetzen eines Alkenylgruppen enthaltenden epoxidierten Novolakharzes und/oder eines Alkenylgruppen enthaltenden Naphthalinharzes mit einem Organoxygenpolysiloxan erhält, insbesondere durch Additionsreaktion zwischen den Alkenylgruppen in dem ersteren Harz und den SiH-Gruppen in dem letzteren Material.

Das Alkenylgruppen enthaltende epoxidierte Novolakharz kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man ein Alkenylgruppen enthaltendes Phenolharz mit Epichlorhydrin epoxidiert oder ein an sich gut bekanntes Epoxiharz teilweise mit 2-Allylphenol etc. umsetzt. Bevorzugte Alkenylgruppen enthaltende epoxidierte Novolakharze sind epoxidierte Phenol- und Kresol-Novolakharze, die eine Alkenylgruppe enthalten. Beispiele für solche Alkenylgruppen enthaltende epoxidierte Novolakharze sind im folgenden angegeben:

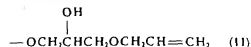


In den obigen Formeln stehen p und s für positive Zahlen im Bereich von $1 < p < 10$ und $1 < s < 3$.

Das Alkenylgruppen enthaltende Naphthalinharz, welches das Copolymer bildet, entspricht vorzugsweise der folgenden allgemeinen Formel (10):



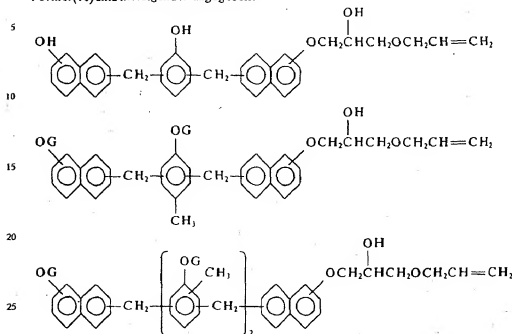
In der obigen Formel (10) steht A für mindestens einen Vertreter der Hydroxylgruppen und Gruppen OG umfassenden Gruppe oder für eine Alkenylgruppen enthaltende organische Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, daß sowohl die Hydroxylgruppe und/oder die Gruppe der Formel OG und die Alkenylgruppen enthaltende organische Gruppe in einem Molekül enthalten sind, während R¹, OG, k, l, m und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Beispiele für eine Alkenylgruppe enthaltende organische Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind Vinyl-, Allyl- und Vinyl- oder Allyl-Gruppen enthaltende Gruppen der folgenden Formel (11):



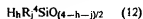
Andere Alkenylgruppen enthaltende organische Gruppen können ebenfalls verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie mit einer \equiv SiH-Gruppe eines Organoxygenpolysiloxans eine Additionsreaktion einzugehen in

der Lage sind.

Einige, die Erfindung nicht einschränkende Beispiele für das Alkenylgruppen enthaltende Naphthalinharz der Formel (10) sind im folgenden angegeben:



Zur Herstellung der Silicon-modifizierten Copolymere werden Organohydrogenpolysiloxane mit Alkenylgruppen enthaltenden epoxidierten Novolakharzen und/oder Alkenylgruppen enthaltenden Naphthalinharzen der oben definierten Art einer Additionsreaktion unterworfen. Die hierbei verwendeten Organohydrogenpolysiloxane entsprechen der folgenden allgemeinen Formel (12):



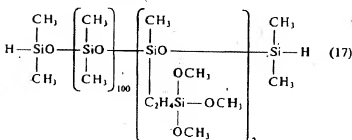
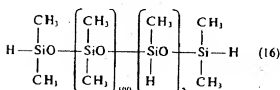
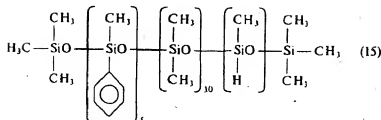
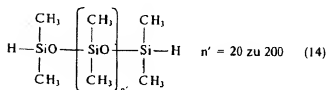
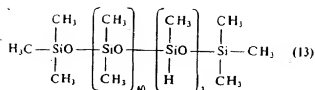
worin R^4 für eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, h für eine Zahl mit einem Wert von 0,01 bis 0,1 und j für eine Zahl mit einem Wert von 1,8 bis 2,2 stehen und die Beziehung gilt:

40

$$1,81 < h + j < 2,3.$$

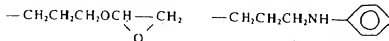
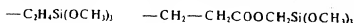
Bezüglich des Organohydrogenpolysiloxans der obigen Formel (2) ergeben sich keine besonderen Einschränkungen, vorausgesetzt, daß die Verbindung mindestens eine Gruppe der Formel $\equiv SiH$ im Molekül aufweist. Bevorzugt liegt die Anzahl der Siliciumatome im Bereich von 20 bis 400 und die Anzahl der Gruppen der Formel $\equiv SiH$ im Bereich von 1 bis 5 pro Molekül. Beispiele für die substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe R^4 der Formel (12) sind Alkylgruppen, wie Methylgruppen und Ethylgruppen, Arylgruppen, wie die Phenylgruppe, Halogenalkylgruppen und Cycloalkylgruppen. Bevorzugte Polysiloxane sind an beiden Enden Wasserstoffendgruppen aufweisendes Methylpolysiloxan, an beiden Enden Wasserstoffendgruppen aufweisendes Methylphenylpolysiloxan und an beiden Enden Wasserstoffendgruppen aufweisendes Methyl-(2-trimethoxysilyl-ethyl)-polysiloxan.

Die Erfindung nicht einschränkende Beispiele für Organopolysiloxane der Formel (12) sind nachfolgend als Verbindungen (13) bis (17) gegeben:



Das Organopolysiloxan der Formel (12) besitzt vorzugsweise einen Polymerisationsgrad von 20 bis 500 und noch bevorzugter von 30 bis 200. Bei der Anwendung von Organopolysiloxanen mit einem Polymerisationsgrad von weniger als 20 erhält man in gewissen Fällen eine Masse mit geringerer Elastizität und einem niedrigen Tg-Wert. Es ist technisch sehr schwierig, Organopolysiloxane mit einem Polymerisationsgrad von mehr als 500 zu synthetisieren, wobei dann, wenn dieses möglich ist, die aus solchen Organopolysiloxanen hergestellten Copolymere schwierig in der Epoxidharzmasse dispergiert werden können, so daß dann die Ziele der Erfindung nicht erreicht werden können.

Im allgemeinen neigen Organopolysiloxane mit einem bestimmten Siliciumgehalt zu einer Steigerung der Ribbeständigkeit und des Tg-Wertes, jedoch auch zu einer geringeren Dispergierbarkeit und Haftung an Bauelementen in dem Maße, in dem der Polymerisationsgrad ansteigt. Die Dispergierbarkeit und die Haftung an den Halbleiterbauelementen kann durch Einfügen einer der nachfolgend angegebenen modifizierenden Gruppe in die Seitenkette erreicht werden, wie es durch die obige Formel (17) belegt wird:



Das Silicon-modifizierte Copolymer, welches als zusätzlicher Bestandteil (E) in die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse eingebracht werden kann, erhält man durch Umsetzen eines Alkenylgruppen enthaltenden epoxidierten Novolakharnes und/oder eines Alkenylgruppen enthaltenden Naphthalinharzes mit einem SiH -Gruppen enthaltenden Organohydrogenopolysiloxan der Formel (12) der oben definierten Art bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines an sich bekannten Additionskatalysators, beispielsweise eines Platin-katalysators, typischerweise Hexachlorplatin-säure.

Das Silicon-modifizierte Copolymer (E) dient dazu, der Epoxidharzmasse besonders verbesserte Eigenschaften zu verleihen, einschließlich eines hohen Tg-Wertes, eines niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und einer

hohen Ribbeständigkeit als Folge der Tatsache, daß das Silicon-modifizierte Copolymer mit den (härzbaren) Epoxidharzen nicht mischbar ist und daher in der Epoxidharzmasse eine Meer-Insel-Struktur ausbildet. Demzufolge besitzt das Copolymer vorzugsweise einen Löslichkeitsparameter von 7,3 bis 8,5, Insbesondere von 7,6 bis 8,2. Ein Copolymer mit einem Löslichkeitsparameter innerhalb dieses Bereiches kann durch Umsetzen eines Organopolysiloxans mit einem Alkenylgruppen enthaltenden epoxidierten Novolakharz und/oder einem Alkenylgruppen enthaltenden Naphthalinharz unter Einhaltung der Beziehung: $0,7 < A/B < 7$ hergestellt werden, worin A für das SiH-Aquivalent des Organopolysiloxans und B für das Molekulargewicht des Alkenylgruppenhaltigen Harzes stehen.

Das Silicon-modifizierte Copolymer wird vorzugsweise in Mengen von 0 bis etwa 500 Gewichtsteilen, bevorzugt von etwa 5 bis etwa 40 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Epoxidharze (A) + (B) eingemischt. Mehr als 50 Gewichtsteile des Copolymers können in gewissen Fällen der Verbesserung der Haftung abträglich sein.

Die Masse enthält vorzugsweise Epoxygruppen und phenolische Hydroxylgruppen in solchen Mengen, daß das Verhältnis der Menge der Epoxygruppen (x Mol) zu der Menge der phenolischen Hydroxylgruppe (y Mol) x/y im Bereich von 1/2 bis 2/3 liegt. Außerhalb dieses Bereiches ergibt sich eine Beeinträchtigung des Härungsverhaltens und der geringen Spannungen. Demzufolge werden die Epoxidharze (A) + (B), das Phenolharz (C) und das Silicon-modifizierte Copolymer (E) vorzugsweise derart vermischt, daß diese Anforderung erfüllt ist.

Der Bestandteil (D) in organischer Füllstoff, der aus den üblicherweise für Epoxidharze verwendeten ausgewählt werden kann. Beispiele hierfür sind Siliciumdioxide, wie Schmelzsiliciumdioxid und kristallines Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumnitrid, Aluminiumnitrid, Bornitrid, Titanoxid und Glasfasern. Von diesen Materialien ist Schmelzsiliciumdioxid bevorzugt, wobei Schmelzsiliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 3 bis 15 μm im Hinblick auf den Verformungsvorgang besonders bevorzugt ist. Das Schmelzsiliciumdioxid besitzt vorzugsweise eine sphärische Form, da sich hierdurch hohe Beladungsanteile erzielen lassen und geringere Spannungen gegenüber der Chipoberfläche ausgeübt werden. Der anorganische Füllstoff wird vorzugsweise an der Oberfläche mit einem Silan-Kupplungsmittel behandelt worden, bevor er eingemischt wird, um in dieser Weise die Grenzflächenfestigkeit zwischen dem Harz und dem Füllstoff zu steigern.

Diese anorganischen Füllstoffe können einzeln oder in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Füllstoffen dieser Art angewandt werden. Der Füllstoff wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 100 bis etwa 1000 Gewichtsteile, insbesondere etwa 200 bis etwa 700 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Bestandteile (A), (B) und (C) verwendet, wenngleich der Füllstoffgehalt nicht besonders beschränkt ist.

Man kann einen Härtungskatalysator in die erfindungsgemäße Epoxidharzmasse einmischen. Hierzu verwendete Härtungskatalysatoren schließen Imidazole, tertiäre Amine und Phosphorverbindungen ein. Die bevorzugten Härtungskatalysatoren sind Mischungen aus 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undecen-7 und Triphenylphosphin in einem Gewichtsverhältnis von 0 : 1 bis 1 : 1, insbesondere von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1.

Ein höherer Anteil von 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undecen-7 oberhalb dieses Bereiches kann in gewissen Fällen zu einem niedrigeren Tg-Wert führen. Die zugesetzte Menge des Härtungskatalysators ist nicht besonders beschränkt, wenngleich er vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsteile, bevorzugt in einer Menge von 0,4 bis 1,2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Bestandteile (A), (B) und (C) zugegeben wird.

Die erfindungsgemäße Masse kann gewünschtenfalls weiterhin verschiedene, an sich bekannte Zusätze enthalten. Beispiele für solche Zusätze sind die Spannung herabsetzende Mittel, wie thermoplastische Harze, thermoplastische Elastomere, organische synthetische Kautschuke und Silicone; Formtrennmittel, wie Wachse (beispielsweise Carnaubawachs) und Fettsäuren (beispielsweise Stearinsäure) und Metallsalze davon; Pigmente, wie Ruß Kobaltblau und rotes Eisenoxid; Flammenschutzmittel, wie Antimonoxid und Halogenide; Oberflächenbehandlungsmittel, wie Silane (beispielsweise Glycidoxipropyltrimethoxysilan) und Alkylitanate; Antioxidantien; Halogen-einfangende Mittel; andere Additive und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Epoxidharzmassen können durch gleichmäßiges Vermischen und Durcharbeiten von vorbestimmten Mengen der erforderlichen Bestandteile und Vermahlen der Mischung in einer auf 70 bis 95°C vorerhitzten Mahleinrichtung, beispielsweise einem Kneiter, einer Walzenmühle und einem Extruder, hergestellt und dann abgekühlt und zerkleinert werden. Die Reihenfolge des Vermischens der Bestandteile ist dabei nicht kritisch.

Die erfindungsgemäßen Massen können mit Vorteil zum Einkapseln verschiedenartiger Halbleiterbauteile einschließlich der Typen SOP, SOJ, TSOP und TQFP eingesetzt werden. Die Massen können in üblicher Weise geformt werden, beispielsweise durch Transferformen, Spritzverformen und Gießen. In häufigsten Fällen werden die Epoxidharzmassen bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 180°C während 30 bis etwa 180 Sekunden geformt und dann bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 180°C während etwa 2 bis etwa 16 Stunden nachgehärtet.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Sämtliche Teile sind auf das Gewicht bezogen.

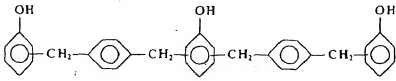
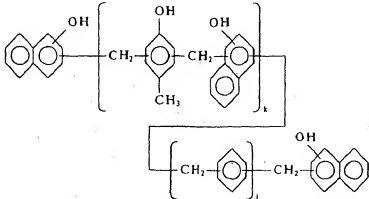
Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Man bereitet Epoxidharzmassen durch gleichförmiges Vermischen der nachfolgend angegebenen Bestandteile in der Schmelze in einer beheizten Zweiwalzenmühle, Abkühlen und Zerkleinern der Mischungen. Die hierbei eingesetzten Bestandteile sind die nachfolgend angegebenen Epoxidharze, Phenolharze und das Silicon-modifizierte Copolymer, wobei diese Bestandteile in den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen eingesetzt werden, 0,6 Gewichtsteile eines nachfolgend angegebenen Härtungskatalysators, 0,5 Gewichtsteile Triphenylphosphin, 250 Gewichtsteile kugelförmigen Schmelzsiliciumdioxids mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 15 μm und

einer spezifischen Oberfläche von $14 \text{ m}^2/\text{g}$, 250 Gewichtsteile eines sphärischen Schmelzsiliciumdioxids mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $10 \mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von $25 \text{ m}^2/\text{g}$, 70 Gewichtsteile eines sphärischen Schmelzsiliciumdioxids mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $1,0 \mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ > 8 Gewichtsteile Antimontrioxid, 1,5 Gewichtsteile Ruß, 1 Gewichtsteil Carnaubawachs und 3 Gewichtsteile γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

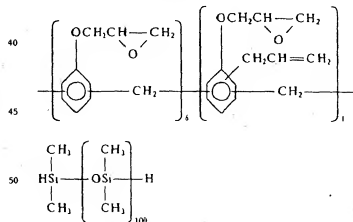
Epoxidharz	Epoxid- äquivalent	Erweichungs- punkt
(1)	215	70°C
(2)	190	107°C
(3)	240	110°C
(4) Kresol Novolak-Epoxidharz (EOCN 1020-65, Nihon Kayaku K.K.)	198	65°C
(5) Bromiertes Epoxidharz (BREN-S, Nihon Kayaku K.K.)	280	80°C

(enthält mehr als 60% eines Harzes mit einem Polymerisationsgrad $k + l \leq 2$)

Phenolharz	OH-Äqui- valent	Erweichungs- punkt
(1) 	167	73°C
(2) 	142	80°C
(enthält mehr als 80% eines Harzes mit einem Polymerisationsgrad $k + l \leq 2$ und weniger als 50% Naphthol)		
(3) Phenolnovolak-Harz (TD2131, Dai-Nihon Ink K.K.)	110	84°C

Copolymer

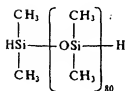
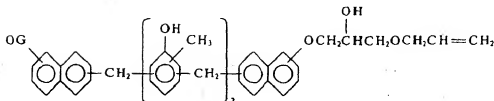
Das Copolymer (I) ist ein Additionsreaktionsprodukt (mit einem Organopolysiloxangehalt von 34 Gew.-% und einem Epoxidäquivalent von 310) aus den nachfolgend angegebenen Verbindungen, wobei die Zahlenwerte Durchschnittswerte darstellen:



Das Copolymer (II) ist ein Additionsreaktionsprodukt (mit einem Organopolysiloxangehalt von 34 Gew.-% und einem Epoxidäquivalent von 410) aus den nachfolgend angegebenen Verbindungen, wobei auch hier die Zahlenwerte Durchschnittswerte darstellen:

60

65



Härtungskatalysator

Man bereitet den Härtungskatalysator durch Vermischen von 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undecen-7 und einem Phenolnovolak-Harz (TD2 131, hergestellt von der Firma Dai-Nihon Ink K.K.) in einem Gewichtsverhältnis von 20/80, Aufschmelzen der Bestandteile während 30 Minuten bei 130°C und Versprühen des Produktes auf eine Teilchengröße von weniger als 50 µm.

Mit diesen Massen wurden die folgenden Untersuchungen (A) bis (G) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

(A) Spiralfuß

Man verwendet eine Form gemäß dem EMMI-Standard und führt die Messung bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) durch.

(B) Biegefestigkeit und Biegemodul

Man stellt Teststäbe mit den Abmessungen 10 × 4 × 100 mm durch Verformen bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) während 2 Minuten und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C her und prüft sie nach der JIS-Norm K6911 bei 215°C.

(C) Linearer Ausdehnungskoeffizient (α) und Glasübergangstemperatur (Tg)

Man untersucht Prüfstäbe mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 15 mm gemäß der TMA-Methode durch Erhitzen der Prüfstäbe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min.

(D) Ribbeständigkeit durch Löten nach der Feuchtigkeitssaufnahme

Man verbindet Siliciumchips mit den Abmessungen 2 × 4 × 0,4 mm mit Kleingehäuse-Leiterrahmen (Packung) (Legierung 42) mit schmalen Umfang (SOP, small outline package) mit den Abmessungen 4 × 12 × 1,8 mm und kapselt das Ganze mit den Epoxidharzmassen durch Formen während 2 Minuten bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C ein. Die Packungen läßt man dann während 24 und 48 Stunden in einer heißen feuchten Atmosphäre mit einer Temperatur von 85°C und einer relativen Feuchtigkeit von 85% stehen und taucht sie dann während 10 Sekunden in ein Lotbad mit einer Temperatur von 250°C ein. Anschließend werden die Packungen zerstört, um das Auftreten von innen liegenden Rissen zu beobachten. In der nachfolgenden Tabelle ist das Verhältnis von Risse aufweisenden Packungen zur Gesamtzahl der untersuchten Packungen angegeben.

(E) Feuchtigkeitsbeständigkeit

Man verbindet 1-Mega-Dram-Chips mit kleinen Verbindungsrahmen (SOJ) mit 20 Pins und kapselt sie dann mit der Epoxidharzmasse ein durch Verformen während 2 Minuten bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C. Man läßt die erhaltenen Packungen während 24 Stunden in einer feuchten Atmosphäre von 121°C und einer relativen Feuchtigkeit von 100% stehen und taucht sie dann während 10 Sekunden in ein Lotbad mit einer Temperatur von 260°C ein und läßt sie dann erneut während 300 Stunden in einer feuchten heißen Atmosphäre mit einer Temperatur von 121°C und einer relativen Feuchtigkeit von 100% stehen. In der Tabelle ist das Verhältnis der Packungen mit gebrochenen A1-Leitungsdrähten zu der Gesamtzahl der untersuchten Packungen wiedergegeben.

(E) Wasserabsorption

Man formt Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 2 mm während 2 Minuten bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C. Die Scheiben läßt man dann während 24 Stunden in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 121°C und einer relativen Feuchtigkeit von

100% stehen, bevor man die Wasserabsorption (%) bestimmt.

(G) Haftung

- 5 Man formt Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Höhe von 5 mm während 2 Minuten bei 175° C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) auf Platten aus der Legierung 42 auf und härtet das Material während 4 Stunden bei 180° C nach. Unter Anwendung eines Zugprüfgerätes bestimmt man die Kraft, die dazu erforderlich ist, den geformten Zylinder von der Legierungsplatte (42) abzutrennen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Beispiel	2	3	4	5	6	7	8
Zusammensetzung (Gewichtsteile)							
Epoxidharz (1)	39,8	43,8	41,4	36,0	34,5	42,2	41,8
Epoxidharz (2)	9,9	7,7	10,4	15,4	8,6	8,8	5,2
Epoxidharz (3)						10,5	5,2
Epoxidharz (4)							
Epoxidharz (5)	8	8	8	8	8	8	8
Phenolphar (1)	42,3	24,3	20,1	20,3	19,5	19,6	19,9
Phenolphar (2)		16,2	20,1	20,3	19,5	19,6	19,9
Phenolphar (3)							
Copolymer (I)				10			
Copolymer (II)					10		
Eigenschaften							
Spiralfluß, cm (inch)							
Biegefestigkeit, MPa (kg/mm ²)	81,2 (32)	88,9 (35)	101,6 (40)	106,7 (42)	96,5 (38)	88,9 (35)	99,1 (39)
Biegemodul, MPa (kg/mm ²)	137,3 (14,0)	139,3 (14,2)	147,1 (15,0)	135,3 (13,8)	137,3 (14,0)	140,2 (14,3)	145,1 (14,8)
Tg, °C	17 653 (1800)	18 045 (1840)	17 751 (1810)	17 653 (1800)	18 143 (1850)	18 437 (1880)	17 898 (1825)
µ, 15 ⁻⁵ /°C	150	152	163	155	160	163	161
α ₁	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0
α ₂	4,4	4,3	4,2	4,5	4,3	4,2	4,2
Rißbeständigkeit	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Wasserabsorption, %	0,30	0,29	0,29	0,32	0,30	0,30	0,29
Haftung, kg	30<	28	28	30<	30<	26	27

Tabelle 2

	Vergleichsbeispiel			
	1	2	3	4
Zusammensetzung (Gewichtsteile)				
Epoxidharz (1)			53,9	47,5
Epoxidharz (2)		47,6		11,9
Epoxidharz (3)				
Epoxidharz (4)	48,7			
Epoxidharz (5)	8	8		8
Phenolharz (1)	43,3	44,4	1,9	
Phenolharz (2)			36,2	
Phenolharz (3)				32,7
Copolymer (I)				
Copolymer (II)				
Eigenschaften				
Spiralfluß, cm (inch)	34	46	37	41
Biegefestigkeit, MPa (kg/mm ²)	142,2 (14,5)	127,5 (13,0)	152,0 (15,5)	137,3 (14,0)
Biegemodul, MPa (kg/mm ²)	18 241 (1860)	17 260 (1760)	18 535 (1890)	17 848 (1820)
T _g , °C	147	130	159	162
µ, 10 ⁻⁵ /°C				
α ₁	1,1	1,2	1,0	1,0
α ₂	4,5	4,5	4,2	4,3
RII-Beständigkeit	12/20	0/20	5/20	8/20
Feuchtigkeitsbeständigkeit	8/20	2/20	5/20	5/20
Wasseraufsaugung, %	0,35	0,31	0,32	0,34
Haftung, kg	16	30 <	9	12

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, zeigt die Masse, die kein Naphthalinringe enthaltendes Epoxidharz der Formel (1) und ein Biphenylgruppen enthaltendes Epoxidharz der Formel (2) enthält (Vergleichsbeispiel 1), die Masse, die entweder eines dieser Epoxidharze (Vergleichsbeispiele 2 und 3), die Masse, welche beide Epoxidharze, jedoch kein Phenolharz der Formel (3) enthält (Vergleichsbeispiel 4) eine schlechte Feuchtigkeitsbeständigkeit und niedrige Werte mindestens bezüglich einer der Eigenschaften Tg, Reißdehnigkeit und Haftung.

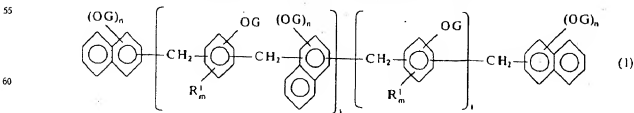
Im Gegensatz dazu lassen sich die Massen, die sowohl ein Naphthalinringe enthaltendes Epoxidharz, als auch ein Biphenylgruppen enthaltendes Epoxidharz und ein Phenolharz enthalten (Beispiele 1 bis 8) zu Produkten aushärten mit einem hohen Tg-Wert und einer verbesserten Rißbeständigkeit, Feuchtigkeitsbeständigkeit und Haftung.

Die erfindungsgemäßen Massen zeigen ein gleichmäßiges Fließverhalten und lassen sich zu Produkten mit niedrigem Elastizitätsmodul, insbesondere bei Temperaturen oberhalb des Tg-Wertes und einem niedrigen linearen Ausdehnungskoeffizienten, einem hohen Tg-Wert unabhängig von niedrigen Spannungen und einer minimalen Feuchtigkeitsabsorption aushäuten. Die mit den erfindungsgemäßen Massen eingekapselten Halbleiterbauteile bleiben auch dann sehr zuverlässig, wenn sie nach der Oberflächenmontage Hitzeschocks unterworfen werden sind.

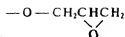
Patentansprüche

1. Epoxidharzmasse enthaltend

(A) ein Naphthalinringe enthaltendes Epoxidharz der folgenden allgemeinen Formel (1)



65 in der
R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
OG eine Gruppe der Formel



k eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5.

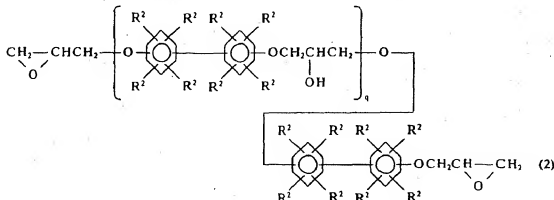
l eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3.

in eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2 und

n 1 oder 2

bedeuten, wobei die OG-Gruppen entweder an einen Ring oder beide Ringe des Naphthalinringes gebunden sein können:

(B) ein Biphenyl enthaltendes Epoxidharz der folgenden allgemeinen Formel (2):



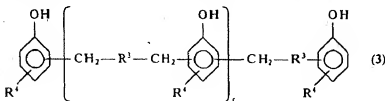
in der,

R² ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

g eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5

bedeuten:

(C) ein Phenolharz der folgenden allgemeinen Formel (3):



in der

R³ aus Gruppen der Formeln



und substituierten Gruppen dieser Art, in denen einige oder sämtliche Wasserstoffatome durch Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ersetzt sind,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

r eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5 bedeuten; und (D) einen anorganischen Füllstoff.

2. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, worin die Bestandteile (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 1/1 bis 9/1 vorhanden sind.

3. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (A) und (B) etwa 5 bis 80 Gew.-% Naphthalinringe enthalten.

4. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (A), (B) und (C) Epoxidgruppen und phenolische Hydroxylgruppen in solchen Mengen enthalten, daß das Molverhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen im Bereich von 1/2 bis 3/2 liegt.

5. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein 100 bis 1000 Gewichtsteile des Füllstoffs (D) pro 100 Gewichtsteile der vereinigten Bestandteile (A), (B) und (C) vorhanden sind.

6. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche (E) ein Silicon-modifiziertes Copolymer enthält.

7. Halbleiterbauteil eingekapselt mit der Epoxidharzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in gehärtetem Zustand.

—Leerseite—